

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010871269 **Image available**
WPI Acc No: 1996-368220/ 199637
Related WPI Acc No: 1997-007619; 1997-141067
XRAM Acc No: C96-116358
XRPX Acc No: N96-310182

Compsns. for forming high precision platinum@ films - contain dimethyl platinum (N,N,N 1,N 1-tetramethylethylenediamine) complex and organic solvent.

Patent Assignee: MITSUBISHI MATERIALS CORP (MITV)
Inventor: ITSUKI A; OGI K; UCHIDA H
Number of Countries: 003 Number of Patents: 004
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8176177	A	19960709	JP 94324875	A	19941227	199637 B
US 5696384	A	19971209	US 95579413	A	19951227	199804
KR 277569	B	20010302	KR 9559592	A	19951227	200214
KR 294583	B	20010704	KR 9559592	A	19951227	200226
			KR 200027961	A	20000524	

Priority Applications (No Type Date): JP 94324875 A 19941227; JP 9582546 A 19950407; JP 95168661 A 19950704

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8176177	A		5	C07F-015/00	
US 5696384	A		12	C09K-003/00	
KR 277569	B			C07F-015/00	Previous Publ. patent KR 96026253
KR 294583	B			C07F-015/00	Div ex application KR 9559592

Abstract (Basic): JP 8176177 A

Compsns. for formation of Pt film contain (a) dimethyl Pt(II) (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) complex of formula (1) (DMPt(II)TMEDA) and (b) organic solvents.

USE - Pt film formed by coating bases with the compsns. and heat-treating the coat layers (claimed) is useful as electrode material.

ADVANTAGE - The compsns. have good storage thermostability and coating property and are decomposed easily. Pt film patterns formed by coating bases with the compsns., irradiating the coat layers through pattern masks, and removing the light-unexposed parts of the coat films with solvents and heat-treating the Pt films (claimed) have fine precision and are obtd. easily and efficiently.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5696384 A

The prodn. comprises: (a) using an organic platinum cpd. of formula (I); and (b) forming a platinum film on a substrate by organometal chemical vapour deposition. The substrate uses a substrate in which at least part of its surface is formed of a conductive material. In (I), R = H or methyl.

USE - The platinum film is used in a base electrode for a dielectric memory used in a semiconductor device.

ADVANTAGE - The method easily and effectively forms the platinum film having improved flatness by organometal chemical vapour deposition. High substrate adhesion is observed. Selectively forming the platinum film on the patterned conductive material film requires no fine fabrication including dry etching. The result simplifies fabrication processes and reduces its period of time. A dielectric

substance film between the platinum films has no damage caused by ion milling by the dry etching.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176177

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 15/00		F 9450-4H		
H 0 5 K 1/09		A 7726-4E		
3/06		A		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平6-324875

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 齋 篤

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 小木 勝実

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

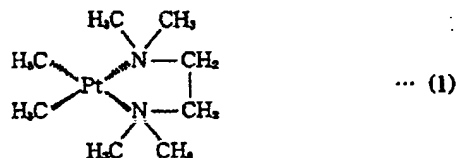
(54) 【発明の名称】 P t膜形成用組成物、並びに、この組成物より形成したP t膜及びP t膜パターン

(57) 【要約】

【目的】 比較的低温の熱処理により低抵抗かつ平滑なP t膜を形成可能とする。放射線照射による露光後、現像して熱処理することにより、パターン化可能とする。

【構成】 構造式(1)のジメチルP t (II) (N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン) 錯体と有機溶剤を含むP t膜形成用組成物。この組成物を基板に塗布後熱処理してP t膜とする。この組成物を基板に塗布後、パターン露光、現像し、その後熱処理してP t膜パターンとする。

【化4】



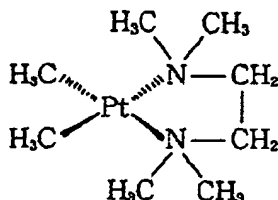
で容易にP tを析出するため、パターン露光、現像により容易に回路パターンを形成できる。

【効果】 ジメチルP t (II) (N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン) 錯体は活性が高く分解され易いため、低温の熱処理で成膜できる。放射線照射

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の構造式(1)で表されるジメチルPt(II) (N, N, N', N'-テトラメチルエチレン*



【請求項2】 請求項1に記載の組成物において、更に、Si, B, P, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Ge及びPbよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属のアルコキシド或いは該金属の有機酸塩を含むことを特徴とするPt膜形成用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、熱処理することにより基板上に形成してなるPt膜。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、放射線によりパターン露光した後、露光されてない部分を溶剤で洗浄除去し、次いで、熱処理することにより基板上に形成してなるPt膜パターン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、Pt膜形成用組成物、並びに、この組成物より形成したPt膜及びPt膜パターンに関する。

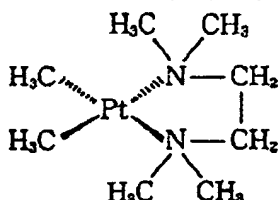
【0002】

【従来の技術】 半導体装置のコンタクト及び配線等のPt薄膜の形成方法としては、有機Pt化合物を含むPt膜形成用組成物の塗布液を基体上に塗布した後、熱処理する方法が最も簡便で工業的に有利な方法である。従来、このPt膜形成用組成物としては、Ptの有機酸塩又はチオレート化合物を用いたMOペースト (Metallo-

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のPt膜形成用組成物は、500～800℃の高温焼成を必要とすることから、300℃以下の低温での成膜が要求されるポリイミド等の樹脂材料上へのPt膜の成膜、Si半導体、GaAs, InP, GaN等の化合物半導体材料プロセスへの適用が困難であった。

【0004】 このため、従来は真空蒸着法、スパッター法等によりPt膜を形成後、ECRプラズマ等のドライ※



【0010】 請求項2のPt膜形成用組成物は、請求項 50 1に記載の組成物において、更に、Si, B, P, B

2

*ンジアミン) 錯体と有機溶剤とを含むことを特徴とするPt膜形成用組成物。

【化1】

... (1)

10※エッチングを行うという煩雑な作業により、Ptの回路パターンが形成されている。

【0005】 Pt回路パターンを形成するに際して、有機Pt化合物を含むPt膜形成用組成物の塗布液を基体上にスピコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷等により塗布後、比較的低温で熱処理することにより平滑で低抵抗なPt膜を作製することができるならば、Pt膜の成膜工程は著しく簡略化される。

【0006】 また、この組成物が、光、レーザー、電子線、X線等の放射線照射により容易に分解してPtを析出させることが可能であれば、これら放射線により露光した後、露光されてない部分を溶剤で洗浄除去し、その後熱処理することにより、基板上にPt膜のパターンを容易に形成することが可能となる。即ち、この場合には、レーザーのスキヤニングによる直接描写やマスクパターンの転写により、エッチングの難しいPt膜の回路パターンを直接基板上に形成することが可能となり、作業工程を大幅に短縮することができる。

【0007】 本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、保存熱安定性、塗布性に優れ、比較的低温の熱処理により低抵抗かつ平滑なPt膜を容易に形成することができ、また、放射線照射による露光後、現像して熱処理することにより、基板上にPt膜のパターンを容易に形成することが可能なPt膜形成用組成物、並びに、この組成物より形成したPt膜及びPt膜パターンを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項1のPt膜形成用組成物は、下記の構造式(1)で表されるジメチルPt(II) (N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン) 錯体と有機溶剤とを含むことを特徴とする。

【0009】

【化2】

... (1)

i, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Ge及びPbよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属のアルコキシド或いは該金属の有機酸塩を含有することを特徴とする。

【0011】請求項3のPt膜は、請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、熱処理することにより基板上に形成してなることを特徴とする。

【0012】請求項4のPt膜パターンは、請求項1又は2に記載の組成物を基体上に塗布後、放射線によりパターン露光した後、露光されてない部分を溶剤で洗浄除去し、次いで、熱処理することにより基板上に形成してなることを特徴とする。

【0013】以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明のPt膜形成用組成物においては、有機Pt化合物として、ジメチルPt(II)(N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン)錯体(以下「DMPt(II)TMEDA」と略記する。)を用いる。

【0015】このようなDMPt(II)TMEDAは、H. C. CLARK, L. E. MANZER (J. Organometallic Chemistry, 59(1973)411-428.)の方法により合成することができる。

【0016】本発明のPt膜形成用組成物は、このようなDMPt(II)TMEDAを、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、イソプロパノール(IPA)、ブタノール、エタノールアミン等のアルコール類、エチレングリコール、ジオキサン等のエーテル類、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)等のアミン類、その他、トルエン等の有機溶剤に、Pt金属換算で0.1~20重量%程度の濃度に溶解することにより、容易に調製することができる。

【0017】本発明のPt膜は、このような本発明のPt膜形成用組成物を、Si, アルミナ、石英、AlN, LiNbO₃, GaAs, InP, GaN, ポリイミド等の基板上に、スピコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷等の手法で塗布した後、150~500℃、好ましくは200~500℃で10~60分程度熱処理することにより容易に形成することができる。

【0018】また、本発明のPt膜パターンは、本発明のPt膜形成用組成物を上記と同様にして基板上に塗布した後、得られた塗膜に対して光、レーザー、電子線、X線等の放射線を所定のパターンに照射して露光し、露光されていない塗膜部分を溶剤で洗浄除去して現像し、次いで、上記Pt膜の形成における熱処理と同様の条件で熱処理することにより容易に形成することができる。

【0019】なお、Pt膜パターンの形成に当たり、パターン露光はマスクパターンを用いる露光であっても、レーザー光等を、パターンに沿って走査することによる露

光であっても良い。

【0020】また、露光後の現像には、0.1~20重量%の塩酸、硝酸、硫酸等を含むIPA、オキソブタン酸エチル等の溶液を溶剤として用いることができる。

【0021】なお、本発明のPt膜形成用組成物は、更にSi, B, P, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Ge及びPb等よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属のアルコキシド(メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド等)或いは該金属の有機酸塩(オクチル酸塩、2-エチル酢酸塩)、アセチルアセトン塩等の金属キレート化合物等を含有していても良く、これらの金属化合物を含有させることにより、形成されるPt膜又はPt膜パターンの基板への密着性及び機械的強度の向上を図ることができる。ただし、これらの金属化合物を含有させた場合、Pt膜又はPt膜パターンの形成における熱処理温度は500℃以上、特に500~700℃とする必要がある。

【0022】Pt膜形成用組成物に含有させる上記金属化合物としては、具体的にはTEOS(エチルシリケート)、TEOS加水分解物、B(OC₂H₅)₃、PO(OC₂H₅)₃、オクチル酸Bi, Ti(O-1-C₈H₇)₄、Zr(OC₄H₉)₄、VO(O-1-C₈H₇)₃、Nb(OC₂H₅)₅、Ta(OC₂H₅)₅、Ge(OC₂H₅)₄、オクチル酸Pb等を用いることができ、その含有量は当該金属化合物の金属の酸化物換算で0.1~5.0重量%とするのが好ましい。

【0023】

【作用】前記構造式(1)で表されるDMPt(II)TMEDAは、Pt膜形成用の塗布材料として用いた場合、保存熱安定性、塗布性に優れ、しかも、従来用いられているPtの有機酸塩等に比べて活性が高く、分解され易いため、150~500℃という比較的低温の熱処理により、低抵抗かつ平滑なPt膜を形成することができる。

【0024】また、このDMPt(II)TMEDAは、光、レーザー、電子線、X線等の放射線照射により容易にPt-C結合が解離してPtを析出させることが可能なため、これら放射線により露光した後に、露光されていない部分を溶剤で洗浄除去し、その後熱処理することにより、基板上にPt膜のパターンを容易に形成することができる。

【0025】通常の場合、本発明のPt膜形成用組成物により形成される、Pt膜又はPt膜パターンのシート抵抗は6.0Ω/cm²以下と非常に低抵抗である。

【0026】請求項2のPt膜形成用組成物によれば、基板上に形成するPt膜又はPt膜パターンの密着性及び機械的強度を向上させることができる。

【0027】

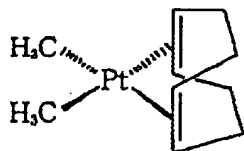
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に

説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

DMP t (II) TMEDAの合成

H. C. CLARK, L. E. MANZER (J. Organometallic Chemistry, 59(1973)411-428.)の方法により DMP t (II) TMEDAを合成した。まず、下記構造*



【0030】Pt膜形成用組成物の調整

得られたDMP t (II) TMEDAを、表1に示す溶媒にPt濃度10重量%の割合で溶解してPt膜形成用組成物を調製した。

【0031】Pt膜の形成

得られたPt膜形成用組成物をS1 (110) 基板上にスピンコートした後、表1に示す温度で30分焼成した。

【0032】その結果、いずれの場合も平滑なPt膜を※

*式(2)で表されるジメチルPt (II) シクロオクタジエン錯体を合成した後、TMEDAに溶解し、加熱反応させた。反応後、過剰なTMEDA及びシクロオクタジエンを減圧下蒸留により除去してDMP t (II) TMEDAを得た。

【0029】

【化3】

… (2)

※形成することができた。得られた膜のシート抵抗を測定したところ、表1に示す通り、低抵抗であることが確認された。

【0033】また、Pt膜の粘着テープによる剥離テストにより密着性を、エンピツ硬度試験により機械的強度を調べ、その結果を表1に併記した。なお、密着性は、可<良<優の順で良い結果を示す。

20 【0034】

【表1】

No.	溶 媒	熱処理温度 (℃)	シート抵抗 (Ω/□)	粘着テープによる剥離テスト (エンピツ硬度試験)
1	トルエン	150	4.2	可 (1H)
2	トルエン	350	2.2	良 (3H)
3	酢酸ブチル	250	2.6	良 (2H)
4	酢酸ブチル	350	2.2	良 (3H)
5	TMEDA	200	2.8	良 (2H)
6	TMEDA	400	1.5	良 (3H)
7	エタノール	250	2.9	良 (2H)
8	エタノール	350	2.0	良 (3H)

【0035】実施例2

実施例1のNo. 1~8において、Pt膜形成用組成物を基板上に塗布した後、塗膜にマスクパターンを通したXeCl (308nm) を照射してPtを析出させた後、露光していない部分を10重量%塩酸IPA溶液で除去後、熱処理したこと以外は各々同様に行ったところ、良好なPt膜パターンを形成することができた。

【0036】実施例3

実施例2において、マスクパターンを通したXeCl光による露光の代りに、Arイオンレーザー光 (1~9×10⁵ W/cm²) をスキャニングして露光したこと以外は同様に行ったところ、良好なPt膜パターンを形成することができた。

【0037】実施例4

DMP t (II) TMEDAをPt濃度10重量%となるように表2に示す溶媒に溶解すると共に、表2に示す金属化合物を表2に示す金属酸化物濃度となるように添加してPt膜形成用組成物を調製した。

【0038】このPt膜形成用組成物を表2に示す基板にスピンコートした後、表2に示す濃度で熱処理した。

【0039】その結果、いずれの場合も平滑なPt膜を形成することができた。得られた膜のシート抵抗を測定したところ、表2に示す通り、低抵抗であることが確認された。

【0040】また、Pt膜の粘着テープによる剥離テストにより密着性を、エンピツ硬度試験により機械的強度を調べ、その結果を表2に併記した。

【0041】表2より、Si, Bi, Ti, V, B等の金属化合物を用いることにより、Pt膜の密着性及び機械的強度を高めることができることがわかる。

* 【0042】
【表2】

No	溶媒	金属化合物		基板 材質	熱処理 温度 (℃)	シート抵抗 (Ω/cm^2)	粘着テープによる剥離テスト (1Nピッチ 硬度試験)
		種類	金属化合物 換算濃度 (重量%)				
9	トルエン	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	アルミナ	700	2.2	優(4H)
10	トルエン	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	アルミナ	500	5.2	良(3H)
		オクチル酸Bi	Bi ₂ O ₃ :0.3				
11	酢酸ナフ	Ti(O-i-C ₈ H ₇) ₄	TiO ₂ :1	石英	600	3.6	優(3H)
12	酢酸ナフ	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	AlN	550	3.9	良(2H)
13	酢酸ナフ	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	アルミナ	700	2.2	優(3H)
		オクチル酸Bi	Bi ₂ O ₃ :1				
14	ジエタノール アミン	Ti(O-i-C ₈ H ₇) ₄	TiO ₂ :1	石英	700	1.6	優(3H)
15	ジエタノール アミン	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	AlN	550	3.6	良(2H)
		オクチル酸Bi	Bi ₂ O ₃ :0.3				
16	ジエタノール アミン	Ti(O-i-C ₈ H ₇) ₄	TiO ₂ :1	アルミナ	700	1.6	優(4H)
17	TMEDA	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	石英	700	2.6	優(3H)
18	TMEDA	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	AlN	550	3.0	良(1H)
		VO(O-i-C ₈ H ₇) ₃	V ₂ O ₅ :0.3				
19	TMEDA	TEOS加水分解物	SiO ₂ :1	アルミナ	700	2.3	優(3H)
		2-エチル酸Bi	Bi ₂ O ₃ :0.5				

【0043】実施例5

実施例2のNo. 9~19において、Pt膜形成用組成物を基板に塗布した後、塗膜にマスクパターンを通したXeCl(308nm)を照射してPtを析出させた後、露光していない部分を10重量%塩酸IPA溶液で除去後、熱処理したこと以外は各々同様に行ったところ、良好なPt膜パターンを形成することができた。

【0044】実施例6

実施例5において、マスクパターンを通したXeCl光による露光の代りに、Arイオンレーザー光(1~9×10⁵ W/cm²)をスキヤニングして露光したこと以外は同様に行ったところ、良好なPt膜パターンを形成

【0045】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のPt膜形成用組成物は、保存熱安定性、塗布性に優れる上に、比較的易分解性であるため、比較的低温の熱処理により低抵抗かつ平滑なPt膜を容易に形成することができる。また、放射線照射により容易にPtを析出させるため、放射線照射による露光後、現像して熱処理することにより、基板上にPt膜のパターンを容易に形成することができる。

【0046】このような本発明のPt膜形成用組成物により形成されるPt膜は、表面平滑で低抵抗であることから、各種電極材料として極めて有用である。特に、本発明のPt膜パターンによれば、所望の回路パターンを精度良く、容易かつ効率的に形成することができ、工業的に極めて有利である。

